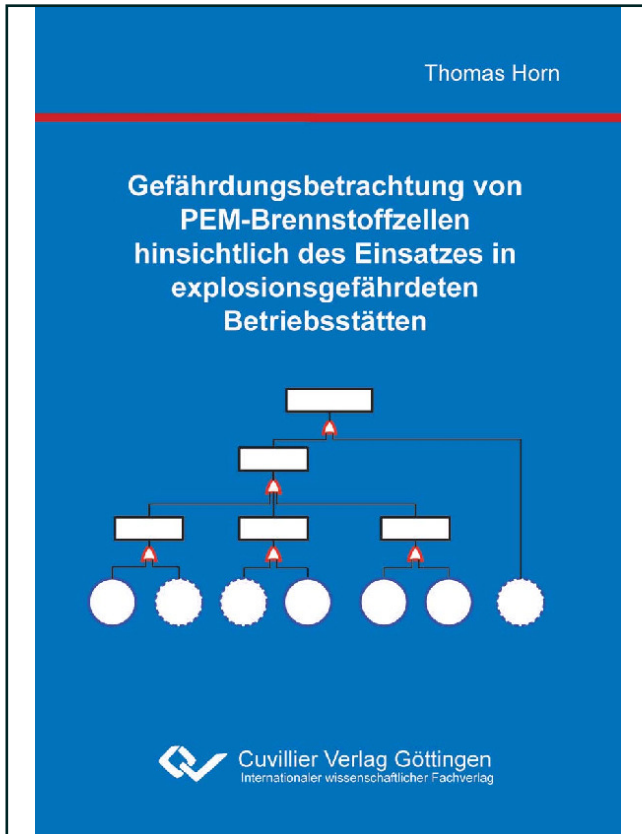




Thomas Horn (Autor)

# Gefährdungsbetrachtung von PEM-Brennstoffzellen hinsichtlich des Einsatzes in explosionsgefährdeten Betriebsstätten



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/603>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist schon seit dem Jahre 1839 bekannt. Anders als bei konventionellen Wärme-Kraft-Anlagen wird hier die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie umgewandelt, was eine effizientere Ausnutzung der verwendeten Brennstoffe gestattet. Zur Zeit wird an dieser Technologie intensiv geforscht, um markt-reife Systeme zu entwickeln. Abgedeckt werden stationäre, mobile und portable Anwendungen innerhalb eines breiten Leistungsspektrums von der Speisung elektrischer Kleingeräte bis zum Kraftwerk mit Kraft-Wärme-Kopplung.

Da die Kosten pro Kilowattstunde noch nicht mit der konventionellen Technik konkurrieren können, bleibt die Anwendung vorerst auf Nischenmärkte beschränkt. Vielversprechende Marktchancen werden beispielsweise Systemen eingeräumt, welche als dezentrale Energieversorgungseinheit den steigenden Energiebedarf von Betriebsmitteln im Bereich der Prozessindustrie decken können. Innerhalb dieses Segments besteht bezüglich der eingesetzten Geräte ein hohes Preisniveau, was den Kostendruck auf die Brennstoffzellentechnologie etwas mildern könnte. Ein Brennstoffzellensystem in der Applikation eines dezentralen Speisegerätes mit einer elektrischen Leistung von ca. 1 kW könnte beispielsweise weit von Netzknoten entfernte Aktoren oder Sensoren versorgen. Der verstärkte Einsatz von Geräten zur drahtlosen Kommunikation in der Prozesstechnik bietet ein weiteres Anwendungsfeld.

Je nach Einsatzbereich werden an Betriebsmittel verschiedene Anforderungen gestellt. In der Prozessindustrie ist mit der Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre zu rechnen, so dass an elektrische und nichtelektrische Betriebsmittel zusätzliche Anforderungen gestellt werden, um eine Zündung von explosionsfähigen Gemischen zu verhindern ([Steen2000]).

Für den explosionsgefährdeten Bereich bietet sich aufgrund der Handhabbarkeit bezüglich wirksamer Zündquellen in Form heißer Oberflächen grundsätzlich eine Variante der bekannten Niedertemperaturbrennstoffzellen an. In dieser Arbeit steht die wasserstoffgepeiste Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) im Fokus. Hinsichtlich der Intention, ein Gerät in explosionsgefährdeten Bereichen einzusetzen, ist die Klärung der Frage, ob während des Betriebes außerhalb der Brennstoffzelle eine explosionsfähige Atmosphäre in gefahrbringender Menge durch den Einsatz des Brenngases Wasserstoff entstehen kann und wie dies zu verhindern wäre, sekundär. Hier steht die Entwicklung einer Methode zur Identifizierung und der Reduzierung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen im Vordergrund.

Innerhalb des Energiewandlers findet die elektrochemische Umwandlung der separierten Edukte langsam und kontrolliert statt ([Lar2003]). Für Geräte zum Einsatz in explosionsgefährdeten Betriebsstätten sind jedoch auch gestörte Betriebszustände zu berücksichtigen, welche während der Lebensdauer eines Produktes auftreten können ([Gohm2006]). Die Komponenten einer Brennstoffzelle sind beispielsweise Degradationsmechanismen ausgesetzt, welche deren sicherheitsrelevante Eigenschaften ändern können ([LaCon2003]). Der Energiewandler ist nach Explosionsschutzmaßstäben zunächst nicht als inhärent sicher anzusehen.

Bezüglich des Verhaltens der Brennstoffzelle im Fehlerfall sind nur sehr wenige Informationen öffentlich zugänglich. Des Weiteren sind die Erfahrungen im Bereich der Sicherheitstechnik aufgrund des innovativen Charakters der Technologie begrenzt. Dementsprechend steht, bezüglich des Gefährdungspotentials des Energiewandlers, nur wenig Datenmaterial zur Verfügung, auf das aufgebaut werden könnte.

Für neuartige Technologien bestehen bezüglich des Explosionsschutzes keine Regelwerke bzw. bestehende Standards und Bauvorschriften sind nicht direkt anwendbar. Diese Betriebsmittel sind einer Gefährdungsbetrachtung, hinsichtlich des Einsatzes in explosionsgefährdeten Betriebsstätten, zu unterziehen. Dazu dienen die Ergebnisse einer durchzuführenden Zündgefahrenbeurteilung als Grundlage für die Entwicklung eines Explosionsschutzkonzeptes.

## 2 Grundlagen der PEM-Brennstoffzellentechnik

Der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellentechnologie wird ein erhebliches Entwicklungspotential hinsichtlich der technischen Leistungsparameter und den Möglichkeiten zur Kosteneinsparung zugeschrieben. Durch Fortschritte im Bereich der Materialwissenschaften, der Modellierung und dem Verständnis von Alterungsmechanismen entwickelt sich der Stand der Technik sehr dynamisch. Dieser Abschnitt liefert Grundlageninformationen zum Verständnis der Funktionsweise und vermittelt einen Überblick bezüglich der zur Zeit dominierend verwendeter Designs, Materialien und Strukturen.

### 2.1 Elektrochemisches Funktionsprinzip

In der Elektrochemie werden zwei Reaktionsräume bzw. Elektroden, die durch ein ionenleitendes Medium miteinander verbunden sind als elektrochemische Zelle bezeichnet. Sie bietet die Möglichkeit die Redoxreaktion der beteiligten Spezies getrennt voneinander und kontrolliert ablaufen zu lassen. Der Oxidations- bzw. Reduktionsprozess an der Kontaktfläche von Elektrode und Elektrolyt erzeugt eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbzellen. Die bei der Reduktion abgegebenen Elektronen werden der Oxidationsseite über einen externen Stromkreis zugeführt. Bei diesem Prozess wird die elektrische Energie im Gegensatz zur konventionellen Erzeugung mittels Wärmekraftmaschine und Generator über eine direkte Umwandlung der chemischen Energie des Primärenergieträgers generiert. Brennstoffzellen sowie Primär- und Sekundärzellen arbeiten nach diesem Funktionsprinzip. Gegenüber den reaktandenpräsenten Zellen werden der Brennstoffzelle die Edukte aus externen Vorratsspeichern zugeführt. Die elektrische Leistung und die Energieabgabe des Wandlers sind dadurch voneinander entkoppelt.

Entsprechend den chemischen Teilreaktionen von Oxidation und Reduktion werden die Elektroden in Anode und Kathode aufgeteilt. Im Anodenraum findet die Oxidation von Wasserstoff zu



statt. Die Protonen migrieren durch die Membran auf die Kathodenseite und verbinden sich mit Sauerstoff und den über einen äußeren Stromkreis geführten Elektronen nach der Reaktionsgleichung



zu Wasser. Die Zusammenfassung der Teilreaktionen der Halbzellen ergibt als Gesamtreaktion



Diese Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff ist aus dem Chemieunterricht als sogenannte Knallgasreaktion bekannt. Zur Initiierung dieser Art der Verbrennungsreaktion muss Energie zugeführt werden. Dies kann z.B. in Form von Wärme durch eine Streichholzflamme geschehen. Nach dem Energieeintrag in das Gemisch ist die Redoxreaktion durch den exothermen Charakter selbsterhaltend und breitet sich auf das gesamte unverbrannte Gemisch aus. Bei Raumtemperatur läuft die Reaktion der Edukte Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ebenfalls ab. Aufgrund der bei dieser Temperatur vergleichsweise geringen Reaktionsgeschwindigkeiten wird die bei der Umsetzung freiwerdende Wärme schnell an die Umgebung abgegeben. Die Temperatur des reagierenden Stoffsystems bleibt nahezu konstant, so dass praktisch keine Reaktionsauswirkungen beobachtet werden können.

Um die freiwerdende Reaktionsenergie innerhalb von Niedertemperatur-Brennstoffzellen auf ein technisch nutzbares Niveau anzuheben, ist die Verwendung von Katalysatoren notwendig, welche die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion erhöhen.

## 2.2 Thermodynamik

Die bei der Reaktion nach (2.3) freiwerdende Energie wird durch die Reaktionsenthalpie bestimmt. Für den Fall der direkten Verbrennung und eines Vorliegens des Produktes Wasser in flüssiger Form bei Standardbedingungen<sup>1</sup> werden ca. -286 kJ/mol an Wärme freigesetzt. Fällt das Reaktionsprodukt gasförmig an, ist der Energiebetrag um den Anteil der Kondensationswärme des Wasserdampfs kleiner und liegt bei etwa -242 kJ/mol. Der höhere Energiebetrag wird als Brennwert oder oberer Heizwert und der niedrigere als Heizwert oder unterer Heizwert bezeichnet.

In einer Brennstoffzelle kann die Bildungsenthalpie von Wasser nach (2.3) nicht vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden. Die maximale Nutzarbeit des chemischen Prozesses entspricht der freien Reaktionsenthalpie<sup>2</sup> und ergibt sich aus

---

<sup>1</sup> Als Standardbedingung gilt eine Temperatur von 298,15 K und ein Druck von 1013,25 hPa ([Atk1996]).

<sup>2</sup> Auch Gibbs'sche freie Energie genannt.

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (2.4)$$

Die Reaktionsentropie ist für H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzellen negativ. Dadurch ergibt sich bei Temperaturzunahme gegenüber der Standardtemperatur eine Verringerung der freien Reaktionsenthalpie.

Bei Annahme eines reversiblen Prozesses ist die freie Reaktionsenthalpie gleich der verrichteten Arbeit, welche sich über das Produkt von Ladung und Spannung definiert. Es ergibt sich die Beziehung

$$\Delta G_0 = -2 \cdot F \cdot U_{rev} \quad (2.5)$$

Nach Umstellung der Gleichung (2.5) nach der reversiblen Zellspannung  $U_{rev}$  und einsetzen der Faradaykonstante mit  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ergeben sich die in Tab. 2-1 ersichtlichen Spannungswerte einer Brennstoffzelle für den flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand des Reaktionsproduktes.

	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	Einheit
<b>Standardreaktionsenthalpie</b>	-242	-286	kJ · mol <sup>-1</sup>
<b>Standardentropie</b>	-44	-163	J · mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>freie Standardreaktionsenthalpie</b>	-229	-237	kJ · mol <sup>-1</sup>
<b>reversible Zellspannung</b>	1,19	1,23	V

Tab. 2-1: Zusammenfassung thermodynamischer Größen bei Standardbedingungen ([Lar2003], [Atk1996]).

### 2.3 Spannungs-Strom-Charakteristik

Unter Belastung zeigen Brennstoffzellen den in Abb. 2-1 aufgezeigten charakteristischen Verlauf. In Abhängigkeit des Stromes treten dabei verschiedene Verlustmechanismen in Erscheinung. In der Elektrochemie treten die Verluste in Form von sogenannten Überspannungen auf, welche jedoch keinesfalls die Ausgangsspannung einer Brennstoffzelle erhöhen, sondern für deren Absinken verantwortlich sind.

Im Bereich I dominiert die Durchtrittsüberspannung, welche eine charakteristische Größe der Elektrodenreaktion darstellt. Sie beruht auf der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts der Elektronen aus oder in die Elektroden. Der wesentliche Anteil an der Durch-

trittsüberspannung wird dabei an der Kathode verursacht. Die Limitierung der Reaktionsfähigkeit wird beispielsweise von der Temperatur, der Aktivität des Katalysators, der Rauigkeit der Elektroden, der Konzentration der Reaktanten und dem Druck beeinflusst.

Den Bereich II kennzeichnen ohmsche Verluste, die durch Kontaktwiderstände zwischen den Schichten der Membran-Elektroden-Einheit, Ionenleitungswiderstände der Polymer-elektrolytmembran und Elektronenleitungswiderstände der Elektrode und der Separatorplatten verursacht werden. Die Spannungsverluste steigen dabei proportional mit dem Brennstoffzellenstrom.

Im Bereich III dominieren die nichtlinearen, stromdichteabhängigen Diffusionsüberspannungen. Bei hohen Strömen können die Edukte nicht schnell genug nachdiffundieren. Die Diffusionsgeschwindigkeiten sind sowohl hinsichtlich der Heranführung von Edukten als auch für den Abtransport des Produktwassers endlich. Im Bereich der aktiven Zonen kommt es zur Verarmung an Reaktionsgasen, was sich in einem starken Abknicken der Kennlinie bemerkbar macht. Sinkt die Konzentration aufgrund des limitierten Stofftransports an der Oberfläche der Elektroden gegen Null, ist der maximal erreichbare Diffusionsgrenzstrom erreicht (vgl. [Lar2003]).

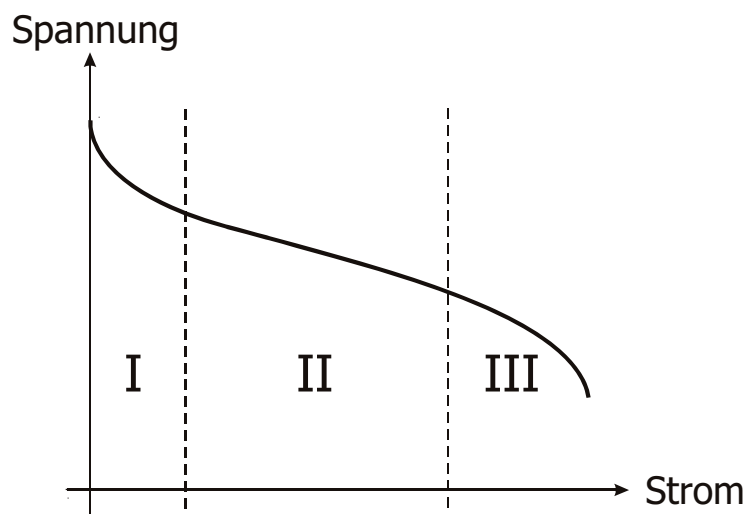


Abb. 2-1: Charakteristischer Verlauf der Spannungs-Strom-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle.